

<p>95-288183/38 A88 F01 J01 KURS 93.12.28 KURARAYCOLTD *JP 07185278-A 93.12.28 93JP-338303 (95.07.25) B01D 71/38, 69/08, D01D 5/24, D01F 6/14 Sepn. membrane prodn. made of polyvinyl alcohol - by forming dope soln. contg. vinyl alcohol polymer into membrane, then passing through aq. soln. contg. crosslinking agent C95-129506</p>	<p>A(8-C1, 11-B15C, 12-S5A, 12-S5L, 12-W11A) F(1-C8A, 1-C8C, 1-D8, 1-E3, 4-E) J(1-C3)</p>
<p>New prodn. of a sepn. membrane made of vinylalcohol polymer comprises: (a) forming a dope soln. contg. vinyl alcohol polymer into a membrane; and (b) passing the membrane through an aq. soln. contg. a crosslinking chemical so as to crosslink the polymer through their OH gps. with the crosslinking chemical.</p> <p>Another prodn. of hollow fibre sepn. membrane made of vinyl alcohol polymer is also claimed, where the dope soln. is spun in a wet or dry process through an outer ring nozzle of a tube-in-orifice spinnerette while a soln. contg. a crosslinking chemical is extruded through the inner tube.</p>	<p><u>USE</u> Used for producing sepn. membranes with improved heat resistance and mechanical strength.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> Sepn. membranes with a constant degree of crosslinking can be produced with higher productivity.</p> <p><u>PREFERRED PROCESS</u> The hollow fibre membrane after spinning is passed through an aq. soln. contg. a crosslinking chemical.</p> <p><u>EXAMPLE</u> A dope soln. contg. 15 pts.wt. ethylene-vinyl alcohol copolymer and 85 pts.wt. DMSO was spun with an aq. soln. contg. 1 wt.% glutaraldehyde and 0.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> into an aq. soln.. The resultant hollow fibres were passed through an aq. soln. contg. 1 wt.% glutaraldehyde and 0.5 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. (JT) (8pp056DwgNo.0/0)</p> <p>JP 07185278-A</p>

BEST AVAILABLE COPY

**JP7185278**

Publication Title:

**PRODUCTION OF SEPARATION MEMBRANE**

Abstract:

Abstract of JP7185278

**PURPOSE:**To keep a cross-linking degree almost constant and to enhance productivity per a unit time by forming a membrane from a film forming raw soln. containing a vinyl alcohol polymer and passing the membrane through an aq. soln. containing a cross-linking agent to cross-link the vinyl alcohol polymer through the hydroxyl group in the molecule thereof by the cross-linking agent. **CONSTITUTION:**A film forming raw soln. containing a vinyl alcohol polymer is formed into a membrane which is, in turn, passed through an aq. soln. containing a cross-linking agent to cross-linking the vinyl alcohol polymer through the hydroxyl group in the molecule thereof by the cross-linking agent. As a result, a separation membrane composed of the vinyl alcohol polymer subjected to cross-linking treatment can be produced with high productivity per a unit time while a cross-linking ratio is kept almost constant. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

-----  
Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-185278

(43) 公開日 平成7年(1995)7月25日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 71/38		9153-4D		
69/08		9153-4D		
D 0 1 D 5/24	A			
D 0 1 F 6/14	A			

審査請求 未請求 請求項の数3 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願平5-338303	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成5年(1993)12月28日	(72) 発明者	重久 隆秀 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
		(72) 発明者	赤須 弘幸 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(54) 【発明の名称】 分離膜の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 ビニルアルコール系重合体を含有する製膜原液を製膜する工程と、製膜後の膜を架橋剤を含有する水溶液中を通過せしめ、ビニルアルコール系重合体を分子内の水酸基を介して架橋剤により架橋させる工程とを有する。

【効果】 架橋化処理されたビニルアルコール系重合体からなる分離膜を、架橋化の度合いをほぼ一定に保ち、かつ単位時間当りの生産性も高く製造することができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビニルアルコール系重合体を含有する製膜原液を製膜する工程と、製膜後の膜を架橋剤を含有する水溶液中を通過せしめ、ビニルアルコール系重合体を分子内の水酸基を介して架橋剤により架橋させる工程とを有することを特徴とするビニルアルコール系重合体からなる分離膜の製造方法。

【請求項2】 ビニルアルコール系重合体を含有する製膜原液を環状ノズルから押し出して乾湿式紡糸法または湿式紡糸法によって製膜する際に、該環状ノズルの内部に注入液として架橋剤を含有する溶液を導入し、次いで紡糸後の中空系膜において、ビニルアルコール系重合体を分子内の水酸基を介して架橋剤により架橋させることを特徴とするビニルアルコール系重合体からなる中空系膜の製造方法。

【請求項3】 紡糸後の中空系膜を、架橋剤を含有する水溶液中を通過せしめ、ビニルアルコール系重合体を分子内の水酸基を介して架橋剤により架橋させることを特徴とする請求項2に記載のビニルアルコール系重合体からなる中空系膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は分離膜の製造方法、さらに詳しくは耐熱性および強度の優れたビニルアルコール系重合体からなる分離膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 分子内に水酸基を有する重合体からなる膜は親水性に優れており、工業用、医療用等、種々の用途に利用されている。例えば、ポリビニルアルコール系重合体からなる膜（以下、これをPVA膜と略称する）、エチレン・ビニルアルコール系共重合体からなる膜（以下、これをEVA膜と略称する）は精密濾過、血液処理等の分野において利用されている。

【0003】 上記のPVA膜、EVA膜にあつては、膜に耐熱性、耐熱水性、寸法安定性、強度性等を付与することを目的として、架橋剤による架橋処理が行われている。例えば、特開昭61-42301号公報には、PVA膜を炭素数の多いジアルデヒドでアセタール化することによって該PVA膜に三次元架橋を導入する方法が開示されている。また、特開昭54-155274号公報には、EVA膜をグルタルアルデヒド等の架橋剤により架橋処理する方法が開示されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 上記の架橋処理は、いずれもビニルアルコール系重合体を一旦膜として製膜した後、該膜を一定量ずつ架橋剤を含有する水溶液の入った処理浴に一定時間浸漬して架橋処理を行うといういわゆるバッチ法によって行われている。しかしながら、このようなバッチ法では、各バッチ間で処理浴中の架橋剤の濃度、架橋処理を行う温度等の架橋処理条件が異なる

と、得られる膜における架橋化の度合いにバラツキが生じることとなる。従って、上記のバッチ法によって架橋処理の施されたビニルアルコール系重合体からなる膜を製造する際に架橋化の度合いを一定に保つためには、各バッチ間で架橋処理条件を厳密にコントロールする必要がある。また、上記のバッチ法は、単位時間当りの生産性も低いため、架橋処理の施されたビニルアルコール系重合体からなる膜を工業的に製造する方法としては適していない。

10 【0005】 本発明は、上記の問題点に鑑みてなされたものであって、架橋処理の施されたビニルアルコール系重合体からなる分離膜を、架橋化の度合いをほぼ一定に保ち、かつ単位時間当りの生産性も高く製造できる方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、上記の課題は、ビニルアルコール系重合体を含有する製膜原液を製膜する工程と、製膜後の膜を架橋剤を含有する水溶液中を通過せしめ、ビニルアルコール系重合体を分子内の水酸基を介して架橋剤により架橋させる工程とを有することを特徴とするビニルアルコール系重合体からなる分離膜の製造方法を提供することによって達成される。

20 【0007】 本発明において用いられるビニルアルコール系重合体とは、ビニルアルコール単位を30モル%以上、好ましくは50モル%以上含む重合体をいい、ビニルエステル類の単独重合体のケン化物や、エチレン、プロピレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、ビニルピロリドン等のビニル単量単位を含有するビニルアルコール系重合体（ランダム、ブロック、グラフト共重合体を含む）等を例示することができる。なかでも、エチレン・ビニルアルコール系共重合体は、溶出物が非常に少ないため医療分野において使用される分離膜の素材として好適である。特に血液透析、血漿分離等の血液処理に使用される分離膜の素材としては、通常、重合度800以上、エチレン含有率10～60モル%、ケン化度95モル%以上のエチレン・ビニルアルコール共重合体を使用される。なお、かかるエチレン・ビニルアルコール共重合体としては、例えば、メタクリル酸、ビニルクロライド、メチルメタクリレート、アクリロニトリルなどの共重合可能な重合性単量体が15モル%以下の範囲で共重合されていてもよい。

【0008】 本発明においては、ビニルアルコール系重合体およびその溶媒からなる製膜原液から分離膜が形成される。溶媒としては、ビニルアルコール系重合体を溶解するものであれば特に制限はなく、例えば、水、メタノール、エタノール、プロパノール、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドン等やこれらの混合物を挙げることができる。

50 【0009】 製膜原液中のビニルアルコール系重合体の

3

濃度は、該製膜原液が膜として成形できる範囲の濃度とすることが必要であり、通常5~40重量%の範囲に設定される。特に、中空糸膜を製造する場合には、製膜原液中のビニルアルコール系重合体の濃度を10~30重量%の範囲に設定することが好ましい。製膜原液中のビニルアルコール系重合体の濃度が上記の範囲をはずれると膜として成形することが困難となるので好ましくない。

【0010】また、製膜原液の温度は10~100℃、好ましくは30~80℃の範囲に調整される。製膜原液の温度が上記の範囲より高温であれば、ビニルアルコール系重合体自体が変質するおそれがあり、また、上記の範囲より低温であれば製膜原液の粘度が高くなりすぎて製膜が困難となるので好ましくない。

【0011】なお、製膜原液は、ホウ酸、酸化ケイ素、酸化チタン、ポリエチレングリコール、デキストラン等の添加剤を適宜含有していてもよい。

【0012】上記の製膜原液はノズルより凝固浴中に紡出され、膜として成形される。製膜原液の紡出に当っては、所望とする膜の形状に応じて種々の形状のノズルを使用することができる。例えば、スリット状のノズルを使用すると平膜状に紡出することができ、また、環状ノズルを使用すれば、中空糸膜状あるいは管状に紡出することができる。

【0013】凝固浴に用いる凝固液としては、上記溶媒と混和性があり、かつビニルアルコール系重合体を凝固させる作用を有するものであれば特に制限はないが、通常水性の媒体が使用される。かかる凝固液としては、例えば、ジメチルスルホキシド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、アルコール等の水に可溶性の有機溶剤と水との混合物、あるいは、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩を含有する水溶液などを挙げることができる。

【0014】凝固浴の温度は、通常-20~40℃の範囲に設定される。凝固浴の温度は、上記凝固液の種類と相俟って、得られる膜の構造を決定する因子である。例えば、血液透析に使用される均質構造の膜を製造する場合のように比較的緩慢な凝固が必要であれば、凝固浴の温度は低めに設定することが好ましい。

【0015】製膜に際しては、ノズルより紡出した製膜原液を一旦一定長の空気中を通し、しかる後に凝固液中に導入するいわゆる乾湿式法、あるいは、ノズルより紡出した製膜原液を直接凝固液中に導入するいわゆる湿式法のいずれを採用してもよく、所望とする膜の構造、性能に応じて適宜選択すればよい。

【0016】環状のノズルを使用して中空糸膜を製膜する場合には、ノズルから紡出された製膜原液の形状を中空糸状に保持する目的で、ノズルの内部に通常、窒素、空気等の気体、あるいは注入液としてヘキサン等の製膜原液に対し非凝固性の溶剤が導入される。注入液としては、上記の非凝固性の溶剤のみならず、ジメチルスルホ

4

キシド、N、N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン、アルコール等の水に可溶性の有機溶剤と水との混合物、あるいは、塩化ナトリウム、硫酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の無機塩を含有する水溶液など、製膜原液に対して凝固性を有する液体を使用することもできる。なお、注入液は、後述のように、ビニルアルコール系重合体を、分子内の水酸基を介して架橋させる架橋剤を含有していてもよい。

【0017】上記の凝固液および注入液の凝固性は、得られる膜の表面の構造に影響を与える。凝固液あるいは注入液として凝固性のよい液体を使用すると、膜の表面には緻密層が形成されやすく、また、これとは逆に凝固液あるいは注入液として凝固性の低い液体を使用すると、膜の表面に大きな孔径の微孔を有する膜を製造することができる。このように、凝固液あるいは注入液の凝固性を調節することにより、得られる膜の表面の構造を制御することができる。

【0018】分離膜の形状としては、平膜、管状膜、中空糸膜等、従来より種々の形状のものが公知であるが、本発明においてはいずれの形状のものも使用可能である。なお、実用的観点からみると、占有体積当りの有効膜面積を多くとることができる中空糸膜が好ましく、かかる中空糸膜としては通常、外径40~3,000μm、膜厚10~1,000μm程度のものが使用される。

【0019】また、分離膜の構造としては、均質なスポンジ構造、表面に緻密層を有する不均一構造、膜内部に大きな空隙を有するフィンガーライク構造等種々の構造があるが、本発明においてはいずれの構造のものであってもよい。

【0020】上記方法によって製膜された分離膜は、適宜洗浄によって溶媒を除去し、必要に応じて熱処理を施した後、架橋剤を含有する水溶液（以下これを架橋化溶液と略称する）の入った処理槽へと導入され、該架橋化溶液中を通過する際に、上記架橋剤が膜内部へと浸透し、架橋処理が行われる。

【0021】本発明でいう架橋剤とは、ビニルアルコール系重合体を、分子内の水酸基を介して架橋する作用を有するものをいう。かかる架橋剤としては従来より種々のものが公知であり、例えば、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等のモノアルデヒド、グルタルアルデヒド、グリオキサル、テレフタルアルデヒド等のジアルデヒド、チオグリコール酸エステル、エピクロロヒドリンなどを挙げることができる。これらの中でも、モノアルデヒドまたはジアルデヒドが反応の容易性の点で好ましく、グルタルアルデヒドは反応速度が大きいので特に好ましい。

【0022】本発明によって得られる膜における架橋化の度合いは、膜を構成するビニルアルコール系重合体の分子内の全水酸基のうちの上記架橋剤と反応した水酸基

の割合（以下これを架橋化率と略称する）によって評価することができる。架橋化率は以下の方法によって決定される。すなわち、架橋化溶液中を通過する前後の膜を一定量ずつ採取し、該膜を洗浄・乾燥した後、膜重量を測定し、架橋処理前後における膜重量の増加量から架橋処理に要した架橋剤の量を計算する。次いで架橋処理に要した架橋剤の量を基にして、ビニルアルコール系重合体の分子内の全水酸基のうちの架橋剤と反応した水酸基の割合を算出する。なお、架橋剤として上記のアルデヒド化合物を使用する場合には、架橋剤中のアルデヒド基 1 モル当たり、ビニルアルコール系重合体の分子内の水酸基 2 モルが消費されるとして計算する。

【0023】架橋化率は、得られる膜の耐熱性、耐圧性および分離性能のバランスを考慮して最適範囲となるように設定する必要がある。架橋化率の最適範囲は、膜の素材および該膜が使用される条件により異なるが、例えば、エチレン・ビニルアルコール系共重合体からなる膜の場合であれば、通常 0.5～20 モル％、好ましくは 1～10 モル％である。架橋化率が 0.5 モル％未満であれば、得られる膜の耐圧性、耐熱性が十分ではなく、一方、架橋化率が 20 モル％を越えると膜の分離性能に影響を及ぼすので好ましくない。また、ポリビニルアルコール系共重合体からなる膜の場合であれば、架橋化率の最適範囲は、通常 5～60 モル％、好ましくは 10～30 モル％である。

【0024】架橋化率は、架橋化溶液中に含まれる架橋剤の濃度、架橋化溶液の温度、膜が架橋化溶液中を通過する時間等の架橋処理条件を制御することによって調節される。以下、エチレン・ビニルアルコール系共重合体からなる膜を例として、架橋処理条件の制御について説明する。

【0025】架橋化溶液中の架橋剤の含有量は、例えばモノアルデヒドやジアルデヒド（以下これらをアルデヒド類と略称する）を架橋剤として使用する場合であれば、0.1～10 重量％、好ましくは 0.5～5 重量％の範囲となるように調整される。架橋化溶液中のアルデヒド類の濃度が 0.1 重量％未満であれば、得られた膜の架橋化率が低く、耐圧性、耐熱性の向上が十分ではない。また、架橋化溶液中のアルデヒド類の濃度が 10 重量％を越えると、得られた膜が脆くなり、強度が弱くなるとともに、物質の透過性等の膜の分離性能が低下するので好ましくない。なお、架橋剤として上記のアルデヒド類以外のものを使用する場合には、架橋剤の反応性を考慮して、架橋化溶液中の濃度を適宜設定すればよい。

【0026】上記架橋化溶液は、架橋処理を促進させることを目的として、適宜触媒を含有していてもよい。かかる触媒としては酸、塩基などを挙げることができるが、通常酸が使用される。

【0027】上記の酸としては、例えば、塩酸、硝酸、硫酸、リン酸等の鉱酸、酢酸、コハク酸、ベンゼンスル

ホン酸等の有機酸などを挙げることができるが、中でも硝酸、硫酸が、触媒としての作用、経済性および臭気が少ないという点で好適である。

【0028】架橋化溶液中の酸の濃度は、0.01～5 規定の範囲、好ましくは 0.1～3 規定の範囲となるように調整される。酸の濃度が 0.01 規定未満であれば、架橋剤の反応が遅く、また、これとは逆に酸の濃度が 5 規定を越えると膜の素材であるエチレン・ビニルアルコール系共重合体自体の性質を変えてしまい、分離膜としての性能に影響を与えることになるので好ましくない。なお、酸以外の触媒を使用する場合にも、上記と同様に、架橋剤の反応性、分離膜としての性能への影響等を考慮して、その濃度を設定する必要がある。

【0029】また、架橋化溶液中に硫酸ナトリウム、塩化カルシウム、塩化ナトリウム等の無機塩が存在していても、該無機塩が上記架橋剤と反応せず、かつ触媒の作用に影響を与えない限り、特に問題はない。

【0030】架橋化溶液の温度は、架橋剤の種類および濃度、触媒の存在の有無等により異なるが、架橋剤としてアルデヒド類を使用する場合であれば、通常 40～70℃の範囲の温度、好ましくは 50～60℃の範囲の温度に設定される。架橋化溶液の温度が 40℃未満であれば、アルデヒド類の反応が遅く、逆に架橋化溶液の温度が 70℃を越えると膜の素材であるエチレン・ビニルアルコール系共重合体自体の性質を変えてしまい、分離膜自体の性能に影響を及ぼすので好ましくない。なお、架橋化溶液の温度が上記の範囲より低い温度であっても、架橋化溶液中を通過した後の膜に熱処理を施せば架橋処理を完遂させることができるが、工程簡素化という観点から架橋化溶液の温度を上述の温度範囲に設定しておくことが好ましい。

【0031】膜が架橋化溶液中を通過する時間も、上記と同様に架橋剤の種類および濃度、触媒の存在の有無等を考慮して設定され、通常 10～120 秒の範囲、好ましくは 30～90 秒の範囲に設定される。膜が架橋化溶液中を通過する時間が 10 秒未満であれば、得られた膜の架橋化率が低く、耐熱性の向上が十分ではないので好ましくない。一方、膜が架橋化溶液中を通過する時間が 120 秒を越える場合には、上記架橋化溶液を収納する処理槽を大型化する必要が生じ実用的でないうえ、経済的観点からも好ましくない。

【0032】上記の架橋処理を継続して行くと、架橋化溶液中の架橋剤が徐々に消費されてくるが、得られる膜の架橋化率をほぼ一定に保つためには、消費された架橋剤を補充して架橋化溶液中の架橋剤の濃度をほぼ一定に保つ必要がある。かかる架橋剤の補充は、液体クロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー等により架橋化溶液中の架橋剤の濃度を測定して適時に行えばよい。また、処理槽とは別に一定濃度の架橋剤を含んだ架橋化溶液を貯留した貯留槽を設け、該貯留槽内の架橋化溶液を

ポンプ等の移送手段により、処理槽に供給するように構成してもよい。

【0033】以上、エチレン・ビニルアルコール系共重合体からなる膜を例として、架橋処理条件の制御について説明したが、ビニルアルコール系重合体として、エチレン・ビニルアルコール系共重合体以外のものを使用する場合であっても、上記と同様に架橋処理条件を制御すれば、得られる膜の架橋化率を調節することができる。例えば、前述のポリビニルアルコール系重合体からなる膜をアルデヒド類によって架橋処理する場合であれば、架橋化溶液は、架橋剤を0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%含有し、触媒として酸を0.01～5規定、好ましくは0.1～3規定の濃度で含有し、かつ温度が40～70℃の範囲、好ましくは50～60℃の範囲になるように調製される。また、膜が架橋化溶液中を通過する時間は10～120秒、好ましくは30～90秒となるように調整される。

【0034】なお、分離膜が中空糸膜である場合には、製膜工程において、上記の架橋剤を含有する液体を注入液として環状ノズルの内部に導入することにより、架橋剤を中空糸膜の内側から膜内部へと浸透させ、架橋処理を行うことができる。この場合には、上記の架橋化溶液による架橋処理と併せると、中空糸膜の内外両表面から架橋処理が行われることとなり、架橋処理に要する時間を短くすることができる。

【0035】注入液が含有する架橋剤は、架橋化溶液中の架橋剤と異なっても構わないが、通常架橋化溶液中の架橋剤と同一のものが使用される。また、注入液中の架橋剤の濃度は、架橋化溶液中の架橋剤の濃度と同様に種々の条件を考慮して設定される。例えば、架橋剤としてアルデヒド類を含有する注入液を使用してエチレン・ビニルアルコール系共重合体からなる中空糸膜を紡糸する場合であれば、注入液中の架橋剤の濃度は、通常0.1～10重量%、好ましくは0.5～5重量%の範囲になるように調整される。なお、注入液中の架橋剤の濃度を架橋化溶液中の架橋剤の濃度と等しくしておけば得られる膜の架橋化率を制御しやすいので好ましい。

【0036】また、このように架橋剤を含有する液体を注入液として使用して中空糸膜を製膜する場合には、架橋剤が膜全体に十分に含浸するような紡糸条件を設定しておけば、紡糸後の中空糸膜に熱処理を施すだけで架橋処理を完遂させることができるので、紡糸後の中空糸膜を架橋化溶液中に導入する工程を省略して膜の製造工程を簡素化できるという利点がある。

【0037】このようにして架橋処理された膜は、未反応の架橋剤が水または温水による洗浄によって除去され、次いで必要に応じて熱処理が施される。

【0038】このようにして得られた膜は、湿潤状態のまま、あるいは乾燥して使用されるが、取扱いの利便さという観点からみれば、膜を乾燥状態とすることが好

ましい。膜の乾燥方法としては、ビニルアルコール系重合体のガラス転移点以下の温度、好ましくは室温付近にて常圧ないし減圧乾燥する方法、湿潤膜を液体窒素によって凍結し、減圧下に水分を昇華する凍結乾燥法、メタノール、エタノール、アセトン等の水と混和性の有機溶媒にて水分を置換し、しかる後に有機溶媒を蒸発乾燥させる有機溶媒置換法などを挙げることができる。乾燥状態の膜は、所望により公知の方法に従って熱処理が行われる。

【0039】かくして得られた中空糸膜は、公知の方法により適宜モジュール等に成形され、血液透析、血漿分離等の医療用途、タンパク水溶液の脱塩、分画、濃縮、果汁の濃縮等の食品用途、排水処理等の工業用途などの各種用途に使用される。

【0040】本発明によれば、ビニルアルコール系重合体を含有する製膜原液を製膜し、製膜後の膜を架橋剤を含有する水溶液中を通過せしめ、ビニルアルコール系重合体を分子内の水酸基を介して架橋剤により架橋するように構成したので、架橋処理を連続的に行うことができ、単位時間当りの生産性が向上する。また、架橋処理条件を制御することにより、得られる膜における架橋化率をほぼ一定に保つことも容易である。

【0041】

【実施例】以下実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれにより何ら限定されるものではない。

【0042】実施例1

エチレン含量32モル%、重合度1300、ケン化度99%のエチレン・ビニルアルコール共重合体（株式会社クラレ製、EVAL ECF100A）15重量部とジメチルスルホキシド（以下これをDMSOと略称する）85重量部を混合溶解して均一な溶液を調製し、製膜原液とした。かかる製膜原液を55℃に保ち、外径0.55mm、内径0.20mmの二重環状ノズルより、注入液であるグルタルアルデヒド（以下これをGAと略称する）を1重量%、かつ硫酸を0.5規定の濃度で含有する水溶液とともに、DMSOを30重量%含有する9℃の水溶液中へ直接押し出して凝固させ、中空糸膜を形成させた。凝固後の中空糸膜を水洗した後、架橋化溶液としてGAを1重量%、かつ硫酸を0.5規定の濃度で含有する55℃の水溶液を入れた処理槽へと導入し、60秒間該架橋化溶液中を通過させた。処理槽を通過した中空糸膜は、温水洗浄、湿熱処理を行い、次いでアセトン置換して25℃にて乾燥した後、乾熱処理を行うことにより、内径180μm、膜厚15μmの乾燥状態の中空糸膜を得た。得られた中空糸膜の架橋化率は2.7モル%であった。

【0043】上記で得られた乾燥状態の中空糸膜を相対湿度50%、50℃に調整した空気中に24時間放置し、その長さを測定したところ、乾燥状態の長さに対して0.3%収縮していた。以下、かかる中空糸膜の長さ

の収縮率を耐熱性の尺度として記載する。

【0044】また、この中空糸膜を使用して有効面積1m<sup>2</sup>の人工腎臓用のモジュールを作製した。該モジュールを37℃の水中に浸漬した状態で、医療用具の規格基準における透析器の気密漏洩試験（医療用具研究会編集、「医療用具の規格基準解説1991」、薬業時報社発行、第226頁参照）と同様にモジュールの血液出口を封じ、血液入口から空気圧を徐々にかけていき、中空糸膜が破裂した時の空気圧を測定し、これを破裂強度とした。また、同モジュールを使用して、透水性および尿

素の透過性を日本人工臓器学会の透析性能評価基準に基づいて測定した。また、文献（「腎と透析」、別冊27、第169頁、1989年発行）に記載された方法に従ってアルブミンの阻止率の測定を行った。その結果を表1に示す。

#### 【0045】実施例2

実施例1において、GAを1重量%、かつ硫酸を0.5規定の濃度で含有する水溶液に代えて、二重環状ノズルの内部に窒素を導入したこと以外は実施例1と同様の操作により、内径178μm、膜厚16μmの乾燥状態の中空糸膜を得た。実施例1と同様にして、中空糸膜の架橋化率、長さの収縮率、破裂強度、透水性および尿

#### 【0046】実施例3

実施例1において、洗浄後の中空糸膜をGAを1重量%、かつ硫酸を0.5規定の濃度で含有する55℃の水溶液を入れた処理槽へと導入する代わりに、温水浴へ導入して熱処理を施したこと以外は実施例1と同様の操作\*

\*により、内径179μm、膜厚17μmの乾燥状態の中空糸膜を得た。実施例1と同様にして、中空糸膜の架橋化率、長さの収縮率、破裂強度、透水性および尿素の透過性、ならびにアルブミンの阻止率を測定した。結果を表1に併せて示す。

#### 【0048】実施例4

実施例1において、GAを1重量%、かつ硫酸を0.5規定の濃度で含有する水溶液に代えて、二重環状ノズルの内部にGAを15重量%、かつ硫酸を8規定の濃度で含有する水溶液を導入し、かつ架橋化溶液としてGAを15重量%、かつ硫酸を8規定の濃度で含有する水溶液を使用し、洗浄後の中空糸膜を該架橋化溶液中を130秒間通過させたこと以外は実施例1と同様の操作により、内径178μm、膜厚17μmの乾燥状態の中空糸膜を得た。実施例1と同様にして中空糸膜の架橋化率、長さの収縮率、破裂強度、透水性および尿素の透過性、ならびにアルブミンの阻止率を測定した。結果を表1に併せて示す。

#### 【0049】比較例1

実施例1において、GAを1重量%、かつ硫酸を0.5規定の濃度で含有する水溶液に代えて、二重環状ノズルの内部に窒素を導入し、かつ洗浄後の中空糸膜をGAを1重量%、かつ硫酸を0.5規定の濃度で含有する55℃の水溶液を入れた処理槽へと導入する代わりに、温水浴へ導入したこと以外は実施例1と同様の操作により、内径180μm、膜厚18μmの乾燥状態の中空糸膜を得た。この中空糸膜にあっては、架橋化率は0であった。実施例1と同様にして中空糸膜の長さの収縮率、破裂強度、透水性および尿素の透過性、ならびにアルブ

#### 【0050】

#### 【表1】

	架橋化率 (%)	収縮率 (%)	破裂強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	透水性 (ml/mg·hr·m <sup>2</sup> )	尿素透過性 (ml/min)	アルブミンの 阻止率 (%)
実施例1	2.7	0.3	2.5	17.5	160	94.6
実施例2	2.5	1.3	2.1	15.3	164	97.5
実施例3	2.2	1.2	2.1	19.1	158	96.2
実施例4	23.5	0.2	4.1	4.1	97	99.6
比較例1	0	5.3	0.9	20.2	167	92.3

#### 【0051】比較例2

比較例1における洗浄後の中空糸膜を一旦プレートに巻き取った後、GAを0.3重量%、かつ硫酸を0.1規定の濃度で含有する水溶液中に40℃にて5時間浸漬した後、実施例1と同様の操作により温水洗浄、湿熱処理を行い、次いでアセトン置換して25℃にて乾燥した

後、乾熱処理を行うことにより、内径176μm、膜厚16μmの乾燥状態の中空糸膜を得た。この中空糸膜の架橋化率は3.3モル%であった。

#### 【0052】実施例5

実施例1で使用した製膜原液を65℃に保ち、外径0.55mm、内径0.20mmの二重環状ノズルよりDM



SOを20重量%含有する15℃の水溶液中へ直接押し出して凝固させ、中空糸膜を形成させた。この際、二重環状ノズルの内部に空素を導入した。凝固後の中空糸膜を水洗した後、架橋化溶液としてGAを1重量%、かつ硫酸を0.5規定の濃度で含有する55℃の水溶液を入れた処理槽へと導入し、60秒間該架橋化溶液中を通過させた。処理槽を通過した中空糸膜は、温水洗浄、温熱処理を行い、次いでアセトン置換して25℃にて乾燥した後、乾熱処理を行うことにより、内径200 $\mu$ m、膜厚23 $\mu$ mの乾燥状態の中空糸膜を得た。得られた中空糸膜の架橋化率は2.3モル%であった。

\*【0053】実施例1と同様の操作により、上記で得られた中空糸膜の長さの収縮率を測定した。また、上記で得られた中空糸膜を使用して有効面積1.5m<sup>2</sup>のモジュールを作製し、実施例1と同様の操作により破裂強度を測定した。また、同モジュールに牛血漿を30ml/minの割合で供給し、全濾過法にて、中空糸膜の透水性、アルブミンの透過率(SCALB)、総タンパク質の透過率(SCTP)、総コレステロールの透過率(SCTC)を測定した。結果を表2に示す。

【0054】

\*【表2】

	架橋化率 (%)	収縮率 (%)	破裂強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	透水性 (ml/mmHg·hr·m <sup>2</sup> )	SCALB (%)	SCTP (%)	SCTC (%)
実施例5	2.3	0.4	2.7	116.4	86	74	30

【0055】表2から明らかなように、上記で得られた膜は、十分な耐熱性および耐圧性を有しており、しかも血漿成分分離用の膜として十分な性能を有していた。

【0056】実施例6

重合度2400、ケン化度99%のポリビニルアルコール(株式会社クラレ製、PVA124)13重量部、ポリエチレングリコール(平均分子量600)20重量部、ホウ酸1重量部、水66重量部を混合溶解して均一な溶液を調製し、製膜原液とした。かかる製膜原液を60℃に保ち、外径0.7mm、内径0.3mmの二重環状ノズルより、注入液としてGAを3重量%、硫酸ナトリウムを1.5重量%、かつ硫酸を1規定の濃度で含有する水溶液とともに、相対湿度70%、40℃に調整した空气中に押し出し、該空气中を5cm走行させた後、硫酸ナトリウムを15重量%、水酸化ナトリウムを3重量%含有する40℃の水溶液中へ導入して凝固させ、中空糸膜を形成させた。凝固後の中空糸膜を、架橋化溶液としてGAを3重量%、硫酸ナトリウムを1.5重量%

※%、かつ硫酸を1規定の濃度で含有する70℃の水溶液を入れた処理槽へと導入し、60秒間該架橋化溶液中を通過させた。処理槽を通過した中空糸膜を水洗し、次いでアセトン置換して25℃にて乾燥することにより、内径200 $\mu$ m、膜厚30 $\mu$ mの乾燥状態の中空糸膜を得た。得られた中空糸膜の架橋化率は23モル%であった。

【0057】実施例1と同様の操作により、上記で得られた中空糸膜の長さの収縮率を測定した。また、上記で得られた中空糸膜を使用して有効面積2m<sup>2</sup>のモジュールを作製し、実施例1と同様の操作により破裂強度を測定した。また、同モジュールを使用して、実施例5と同様の操作によりアルブミンの透過率(SCALB)、IgGの透過率(SCIgG)およびIgMの透過率(SCIgM)の測定を行った。その結果を表3に示す。

【0058】

【表3】

	架橋化率 (%)	収縮率 (%)	破裂強度 (kg/cm <sup>2</sup> )	透水性 (ml/mmHg·hr·m <sup>2</sup> )	SCALB (%)	SCIgG (%)	SCIgM (%)
実施例6	23	0.3	2.3	3000	99	97	95

【0059】表3から明らかなように、上記で得られた膜は、十分な耐熱性および耐圧性を有しており、しかも血漿分離用の膜として十分な性能を有していた。

【0060】比較例3

実施例6で使用する製膜原液を60℃に保ち、外径0.7mm、内径0.2mmの二重環状ノズルより相対湿度70%、40℃に調整した空气中に押し出し、該空气中を5cm走行させた後、硫酸ナトリウムを16重量%含有する40℃の水溶液中へ押し出して凝固させ、中空糸

膜を形成させた。この際、二重環状ノズルの内部には、硫酸ナトリウムを16重量%含有する水溶液を注入液として導入した。凝固後の中空糸膜を一旦プレートに巻き取り、GAを0.5重量%、硫酸ナトリウムを10重量%、かつ硫酸を0.5規定の濃度で含有する水溶液中に50℃にて10時間浸漬した後、水洗し、次いでアセトン置換して25℃にて乾燥することにより、内径200 $\mu$ m、膜厚30 $\mu$ mの乾燥状態の中空糸膜を得た。得られた中空糸膜の架橋化率は25モル%であった。

【0061】

【発明の効果】本発明によれば、架橋処理の施されたビニルアルコール系重合体からなる分離膜を、架橋化率を

ほぼ一定に保ち、かつ単位時間当りの生産性も高く製造することができる。